

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-198378

(43)公開日 平成5年(1993)8月6日

(51)Int.Cl.*

H 05 B 33/14

C 09 K 11/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 6917-4H

審査請求 未請求 請求項の数4(全21頁)

(21)出願番号 特願平4-205487

(22)出願日 平成4年(1992)7月31日

(31)優先権主張番号 738777

(32)優先日 1991年8月1日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14650, ロ
チェスター, ステイト ストリート343

(72)発明者 スティーブン アーランド パンスライク
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14625,
ロチェスター, コリングワース ドライブ
39

(72)発明者 フィリップ スティーブン ブライアン
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580,
ウェブスター, スタッフフォード クレセン
ト 1245

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外3名)

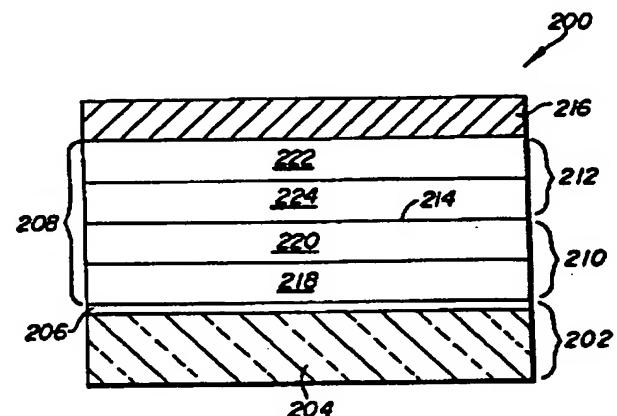
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 内部接合形有機エレクトロルミネセント素子

(57)【要約】

【目的】 順に、陽極、有機正孔注入及び輸送帯域、有機電子注入及び輸送帯域、並びに陰極を含んで成る内部接合形有機エレクトロルミネセント素子を開示する。

【構成】 有機電子注入及び輸送帯域は、陰極と接触している電子注入層、並びに電子注入層と有機正孔注入及び輸送帯域との間に挟み込まれている、フェノラート配位子と二つのR^S-キノリノラート配位子(R^S置換基は、アルミニウム原子に対する2個を超える置換8-キノリノラート環の結合を妨害するように選ばれる)とを含有するアルミニウムキレートを含んで成る青色発光ルミネセント層、を含んで成る。フェノラート配位子の存在が、素子の発光をスペクトルの青色領域へ移動させ且つ発光効率を向上させる。五炭素環式芳香族蛍光色素を導入することによって、素子の発光がさらに短い青色波長へ移動し、しかも向上した動作安定性が実現できる。

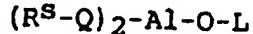


【特許請求の範囲】

【請求項1】 順に、陽極、有機正孔注入及び輸送帯域、有機電子注入及び輸送帯域、並びに陰極を含んで成る内部接合形有機エレクトロルミネセント素子において、

前記有機電子注入及び輸送帯域が、
陰極と接触している電子注入層、並びに、
電子注入層と有機正孔注入及び輸送帯域との間に挟み込まれた、以下の式：

【化1】



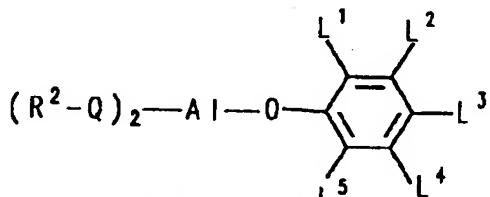
(上式中、Qは各場合において、置換8-キノリノラート配位子を表し、

R^S は、アルミニウム原子に対する2個を超える置換8-キノリノラート配位子の結合を立体的に妨害するよう選ばれた8-キノリノラート環置換基を表し、
 $O-L$ はフェノラート配位子であり、そしてLは、フェニル部分を含んで成る炭素原子数6~24個の炭化水素である)で示されるアルミニウムキレートを含んで成る青色発光ルミネセント層。

を含んで成ることを特徴とする、内部接合形有機エレクトロルミネセント素子。

【請求項2】 ルミネセント層が別に蛍光色素を含むことをさらに特徴とする、請求項1記載の内部接合形有機エレクトロルミネセント素子。

【請求項3】 アルミニウムキレートが、以下の式、
【化2】



(上式中、Qは各場合において、置換8-キノリノラート環を表し、

R^2 は、各場合において、8-キノリノラート環の2位の電子供与性置換基を表し、そして L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、及び L^5 は、集合的に12個以下の炭素原子を含有し、しかも各々は独立して、水素または炭素原子数1~12個の炭化水素基を表し、但し、 L^1 と L^2 は一緒に、あるいは L^2 と L^3 は一緒に縮合ベンゾ環を形成することができる)を満たすことをさらに特徴とする、請求項1記載の内部接合形有機エレクトロルミネセント素子。

【請求項4】 金属オキシノイド化合物が電子注入層を形成していることをさらに特徴とする、請求項1記載の内部接合形有機エレクトロルミネセント素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、内部接合形有機エレ

トロルミネセント素子に関する。より詳細には、本発明は、有機媒体が、陰極に接触している電子注入及び輸送帯域と、陽極に接触している正孔注入及び輸送帯域との界面に形成された内部接合部を含有する形の有機エレクトロルミネセント素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 エレクトロルミネセント素子 (electroluminescent device; 電界発光素子、以下EL素子としても称する)は、電極間に印加された電位差に応じて発光するエレクトロルミネセント媒体によって分割されている電極を含有する。集中的な研究と最近の一連の発明によって、成形加工可能性及び動作性能の両方の点で改善された特性を示す有機エレクトロルミネセント素子が開発されてきた。

【0003】 Perryらの米国特許出願第4,950,950号明細書は、正孔注入及び輸送帯域が、

(a) 正孔注入性ポルフィリン系化合物を含有する陽極と接触している層、及び(b) 正孔注入層と電子注入及び輸送帯域との間に挿入された正孔輸送性シラザンを含有する層、を含んで成る有機EL素子について開示している。金属オキシノイド電荷受容性化合物は、米国特許出願第4,769,292号明細書において電子注入及び輸送帯域を形成するために開示された化合物である。実施例にアルミニウムオキシネートが記載されている。

【0004】 Kushiらは、「ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム(III)-μ-オキソビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム(III)の結晶及び分子構造」(J. Amer. Chem. Soc., 92(1), p. 91-96 (1970))で、表題の化合物の調製について開示している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 現在の好ましい形状では、EL素子は、陽極、陽極と接触している有機正孔注入及び輸送帯域、有機正孔注入及び輸送帯域との接合を形成している電子注入及び輸送帯域、並びに電子注入及び輸送帯域と接触している陰極、を含んで成る。電極間に電位差をかけると、正孔及び電子が、それぞれ陽極及び陰極から有機帯域内に注入される。素子内部で正孔-電子再結合が起こる結果、発光する。

【0006】 本発明の目的は、改善された発光効率を示す青色発光有機EL素子を提供することである。とりわけ、発光体として金属オキシノイド化合物を使用する最も緑色発光有機EL素子を超える動作効率を示す有機EL素子を提供することを意図する。金属オキシノイド化合物は最も緑色発光有機EL素子を生み出す。しかしながら、以前には、青色エレクトロルミネセンスを達成する一方で、これらの物質の利点をどのように改良あるいはさらに調和させることができるかということについては認識されていなかった。

(3)

3

【0007】本発明の別の目的は、従来の青色発光有機EL素子よりも高レベルの効率と高レベルの安定性とを示す青色発光有機EL素子を提供することである。またさらなる目的は、より短い青色波長へとその発光をシフトさせた青色発光有機EL素子を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、順に、陽極と、有機正孔注入及び輸送帯域と、有機電子注入層(II)

【0011】(上式中、Qは各場合において、置換8-キノリノラート環を表し、RSは、いずれのアルミニウム原子に対しても2個を超える置換8-キノリノラート環の結合が立体的に妨害されるように選ばれた8-キノリノラート環置換基を表し、O-Lはフェノラート配位子であり、そしてLは、フェニル部分を含んで成る炭素原子数6~24個の炭化水素である)で示される電荷受容性化合物を含んで成る青色発光ルミネセント層、を含んで成ることを特徴とする。

【0012】好ましい実施態様の説明

本発明は、従来の緑色発光有機EL素子の動作効率を上回る青色発光有機EL素子に関する。

【0013】「青色発光」や「緑色発光」という語句は通常の場合容易に理解し且つ識別されるが、純青色から純緑色にわたって連続した色相スペクトルが存在するので、正確に記述するためには定量的基準が必要である。この定量的基準は1931 C. I. E. 色度図によって提供される。1931 C. I. E. 色度図は可視スペクトル範囲内の色相を定量する広く受け入れられている方法である。1931 C. I. E. 色度図の詳細な説明は、Wyszecki及びStilesのColor Science, Concepts and Methods: Quantitative Data and Formulae, 2nd Ed., Chapter 3, Colorimetry, Wiley, 1982, pp. 117-143に記載されている。より簡潔な説明は、JamesのThe Theory of the Photographic Process, 4th Ed., Macmillan, 1977, Chapter 19, II, B. Colorimetry, pp. 563-565に記載されている。

【0014】380~770nmの範囲の完全に飽和した単一色相が、可視スペクトルの飽和境界を規定する曲線を形成する。曲線境界内にある色相はある程度脱飽和されており、それらがより白色に傾いていることを意味している。x軸及びy軸は、各可視色相の位置を正確に定めるための記述子として使用されている。

【0015】本明細書で使用する語句「青色発光」は、色度図の430nmから499.2nmを通って点D, C,

4

* 入及び輸送帯域と、並びに陰極とを含んで成る内部接合形有機エレクトロルミネセント素子に関する。

【0009】有機エレクトロルミネセント素子は、有機電子注入及び輸送帯域が、陰極と接触している電子注入層、並びに、電子注入層と有機正孔注入及び輸送帯域との間に挟み込まれている、以下の式:

【0010】

【化3】

 $(R^S-Q)_2-Al-O-L$

B、及びAに延びて430nmに戻る点により規定される領域を指す。460nmから480nmを通って点CからBに延びて460nmに戻る領域は視覚的に青色とされている。430nmから460nmを通って点BからAに延びて430nmに戻る領域は視覚的に青味の紫色とされている。480nmから499.2nmを通って点DからCに延びて480nmに戻る領域は視覚的に緑味の青色または青味の緑色とされている。点A, B, C、及びDの右側の領域は除外される。というのは、その色相は脱飽和されており視覚的に主に白色だからである。

【0016】本明細書で使用する語句「緑色発光」は、色度図の499.2nmから576nmを通って点E及びDに延びて499.2nmに戻る点により規定される領域を指す。従来の緑色発光有機EL素子が発光するスペクトル領域はこの領域にある。499.2nmとD点により規定される境界の右側で観測される色相は緑色であり、一方576nmとE点により規定される境界の左側で観測される色相は緑味の黄色である。

【0017】従来の緑色発光有機EL素子100を図2に示す。素子の陽極102が透明基板104と薄い透明導電層106とから構成されていることが示されている。陽極と接触している正孔注入及び輸送帯域110並びにその帯域110との接合部114を形成する電子注入及び輸送帯域112によって形成されている有機媒体108が、陽極を覆いそれと接触している。電子注入及び輸送帯域は陰極116と接触している。

【0018】動作において、陰極116を電気的にバイアスして陽極102に対して負電位とすると、正孔が、陽極との界面における有機正孔注入及び輸送帯域110中に注入されて、この帯域を通って接合部114へと輸送される。同時に、電子が、陰極116との界面における電子注入及び輸送帯域112中に注入されて、その注入された電子は接合部114に向かって輸送される。正孔と電子の再結合が接合部114に近接する電子注入及び輸送帯域内で起こり、その結果電子注入及び輸送帯域内でエレクトロルミネンスが起こる。ルミネンスの色相は、電子注入及び輸送帯域の組成によって決まる。放射された光は、いずれかの方向において、すなわち有機媒体、陰極、及び/または陽極の縁を通り、有機E

(4)

5

L素子から出していくことができる。最も普通である図示した構造体では、主発光は透明陽極を通して起こる。

【0019】従来の有機EL素子100の電子注入及び輸送帯域112は、米国特許第4, 539, 507号、同第4, 769, 292号、同第4, 720, 432号、同第4, 885, 211号、及び同第4, 950, 950号に開示されている様々な態様のいずれでもとることができ、帯域112が金属オキシノイド電荷受容性化合物を使用する場合に、最良の性能が実現される。

【0020】各種の金属オキシノイドのうち最も好ましいものはアルミニウムのトリスキレートである。これらのキレートは、3個の8-ヒドロキシーキノリン部分と1個のアルミニウム原子とを反応させることによって生成する。米国特許第4, 539, 507号、同第4, 769, 292号、同第4, 720, 432号、同第4, 885, 211号、及び同第4, 950, 950号に記載されているこのようなアルミニウム化合物の特別な例は、アルミニウムトリスオキシン〔別名、トリス(8-キノリノール)アルミニウム〕及びアルミニウムトリス(5-メチルオキシン)〔別名、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム〕である。これらのアルミニウムトリスオキシンは緑色発光性である。

【0021】本発明は、電子注入及び輸送帯域を形成するのに用いられている従来の緑色発光アルミニウムトリスオキシンの効率を向上させ、しかし青色発光有機EL素子を生み出す有機EL素子構成の発見に関する。

【0022】本発明の要件を満足する好ましい青色発光有機EL素子200を図3に示す。陽極202は、その好ましい態様において、上述の従来の陽極102と同様な透明基板204と導電層206から構成されている。陰極216もまた従来の陰極116と同一であることができる。

【0023】陽極と陰極の各々と接触し且つその間に広がっている有機媒体208は、正孔注入及び輸送帯域2*

(II)

【0028】(上式中、Qは各場合において、置換8-キノリノラート配位子を表し、RSは、アルミニウム原子に対する2個を超える置換8-キノリノラート配位子の結合を立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を表し、O-Lはフェノラート配位子であり、そしてLは、フェニル部分を含んで成る炭素原子数6~24個の炭化水素である)によって表すことができる。

【0029】有機EL素子の有機層配列を構築する好ましい方法は気相堆積法である。気相堆積法は、厚みがよく制御された非常に薄い層を可能とし、しかも均一に堆積させることができる。溶剤または他の異質物を堆積基板、正孔注入及び輸送帯域に接触させる必要がないの

(4)

6

* 10と電子注入及び輸送帯域212とから成る。接合部214は帯域210と帯域212の界面に形成されている。

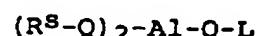
【0024】正孔注入及び輸送帯域210は、従来の便利ないずれかの態様をとることができ、そして所望であれば、対応する帯域110と同様に単一の材料から形成ができる。示した好ましい構成では、正孔注入及び輸送帯域は、陽極と接触している正孔注入層218、並びに正孔注入層と電子注入及び輸送帯域との間に挿入された隣接する正孔輸送層220、から成る。単層式及び二層式の正孔注入及び輸送帯域が、米国特許第4, 539, 507号、同第4, 769, 292号、同第4, 720, 432号、同第4, 885, 211号、及び同第4, 950, 950号に例示されている。特に好ましい正孔輸送層220は、少なくとも二つの第三アミン部分を含んで成る正孔輸送性芳香族第三アミンを含有し、しかも少なくとも二つの縮合芳香環を含有する芳香族部分を第三アミン空素原子に結合して含んでいる。

【0025】電子注入及び輸送帯域212は、陰極と接触している電子注入層222、並びに層222と正孔注入及び輸送帯域210との間に挿入された隣接する電子輸送層224、から形成されている。電子輸送層は、正孔注入及び輸送帯域210との接合部214を形成している。

【0026】電子輸送層は、電荷受容性化合物として役立つ混合配位子アルミニウムキレート、詳細にはビス(R^S-8-キノリノラート)(フェノラート)アルミニウム(III)(R^Sは、いずれのアルミニウム原子に対しても2個を超える8-キノリノラート配位子の結合をブロックするように選ばれた8-キノリノラート環の環置換基を表す)を含んで成る。これらの化合物は、以下の式:

【0027】

【化4】



で、それを溶解したり、汚染したり、あるいはこの基板帯域の性能を低下することがない。気相堆積法はさらに、堆積速度を制御できる利点、並びに素子構築における自由度及び融通性を大きくできる利点を有する。

【0030】フェノラート配位子の存在が、発光をスペクトルの青色部分へ移動させる原因である。本明細書で用いられる語句「フェノラート配位子」は、フェノールの脱プロトン化したヒドロキシル基によってアルミニウムに結合した配位子を意味する当該技術分野で認識されている用語法で使用されている。

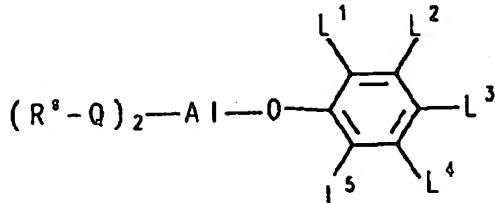
【0031】最も簡単な態様では、フェノラート配位子はヒドロキシベンゼンの脱プロトン化によって提供され得る。有機EL素子性能は、500nmよりも短波長にお

ける極大発光、及び許容できる素子安定性（初期発光強度の少なくとも半分を50時間を超えて保持すること）が実現され得ることを例示した。

【0032】性能改善のための努力において、統いて置換フェノールが検討された。メトキシ及びジメトキシ置換フェノラート配位子が比較的弱い発光強度を示すことが観測された。メトキシ置換基は電子供与性なので、電子吸引性の強い置換基、例えばハロ、シアノ、及び α -ハロアルキル置換基をもつフェノールについても検討した。アルミニウムはこれらの配位子とキレートを形成するが、発光団の気相転換がうまくいかなかった。

【0033】以下の実施例によって例示されるさらなる検討から、式IIのアルミニウムキレートに好ましいフェノラート配位子が、HO-Lフェノール（ここで、Lはフェニル部分を含んで成る炭素原子数6～24個の炭化水素である）から誘導されることが決められた。これはヒドロキシベンゼンのみならず、各種の炭化水素置換ヒドロキシベンゼン、ヒドロキシナフタレン、及び他の縮合環炭化水素も含む。フェニル部分のモノメチル置換は発光波長を短くするので、フェノラート配位子が少なくとも7個の炭素原子を含有することが好ましい。一般に、非常に多数の炭素原子を有するフェノラート配位子を使用して得られる利点はほとんどない。しかしながら、18個の芳香環炭素原子を有するフェノラート配位子の検討は、高いレベルの安定性を示した。こうして、フェノラート配位子が総数7～18個の炭素原子を含有することが好ましい。

(III)



【0040】(上式中、Q及び R^S はさきに定義したとおりであり、そして L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、及び L^5 は、集合的に12個以下の炭素原子を含有し、しかも各々は独立して、水素または炭素原子数1～12個の炭化水素基を表し、但し、 L^1 と L^2 は一緒に、あるいは L^2 と L^3 は一緒に縮合ベンゾ環を形成することができる)を満たす。

【0041】8-キノリノラート環の一方または両方が

【0034】フェノラート配位子のフェニル部分の脂肪族置換基は、それぞれ1～12個の炭素原子を含有することを意図される。炭素原子数1～3個のアルキルフェニル部分置換基が特に好ましく、メチル置換基を用いると最良の全体特性が生じることが観測された。

【0035】フェニル部分の芳香族炭化水素置換基は、フェニルまたはナフチル環であることが好ましい。フェニル部分のフェニル、ジフェニル、及びトリフェニル置換基はすべて非常に望ましい有機EL素子特性を生み出すことが観測された。

【0036】 α または β ナフトール由来のフェノラート配位子は、安定性の非常に高いアルミニウムキレートを生じることが観測された。ヒドロキシベンゼン由来のフェノラート配位子により示されたものと同様な、より短波長への発光移動の程度が限定されることも認められた。以下に記述するように、青色発光性の蛍光色素と組み合わせてナフトラート配位子含有アルミニウムキレートを使用することによって、非常に望ましい素子の構築が可能である。

【0037】各種フェノラート配位子のオルト、メタ、及びパラ置換類似体を比較したところ、炭化水素置換基が占めるフェニル部分の環の位置が寄与する性能の差はほとんどないことがわかった。

【0038】好ましい態様では、アルミニウムキレートは、以下の式、

【0039】

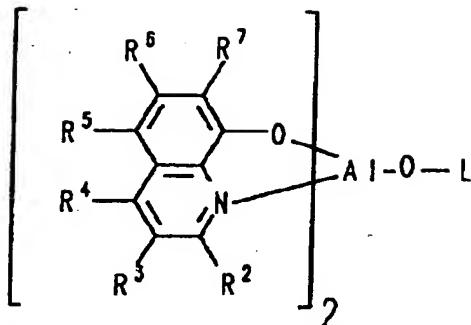
【化5】

立体妨害置換基以外の置換基を含有することはできるが、環のさらなる置換は必要ではない。環一個当たり一個を超える置換基が立体妨害に寄与し得ることがさらに認識されている。各種の立体妨害置換基となり得るものには、以下の式：

【0042】

【化6】

(IV)



【0043】(上式中、Lは上述のいずれの態様でもとることができ、そしてR²～R⁷は8-キノリノラート環の2～7の各位置における置換可能性を表す)を参照することによって最も容易に想見される。環の4、5、及び6位における置換基は、1個のアルミニウム原子に3個の8-キノリノラート環が結合するのを立体的に妨害するには好ましくない配置である。環の3位または7位における大きな置換基は十分な立体障害を提供できることが期待されるが、かさ高い置換基の導入は、分子の性能を高めることなく分子量を実質的に増加させるので、全体の性能を低下させる。しかるに、環の2位は立体障害を提供するのに適しており、そしてこれらの環の位置の一つにおける非常に小さな置換基(例えば、メチル基)でさえも効果的な立体妨害置換基を提供する。合成上の都合からは、立体妨害置換基が環の2位に配置されていることが特に好ましい。本明細書で用いる語句「立体妨害」は、R³-Q配位子がアルミニウム原子の第三の配位子としての包含に対しては競争できないことを示すのに用いられる。

【0044】青色発光の獲得を主に担うのはフェノラート配位子であるが、8-キノリノラート環に対する置換基も、有用な色相移動作用をなし得ることが観測された。キノリン環は、縮合されたベンゾ環及びピラゾ環から成る。キノリン環のピラゾ環成分が1個以上の電子供与性置換基で置換されると、発光の色相が図1の軸49.2-Dから軸480-Cへ向かって移動する。すなわち、発光がスペクトルの緑色領域からより主要な青色発光へとシフトする。ピラゾ環のオルト位及びパラ位

(すなわち、キノリン環の2位及び4位)における電子供与性置換基は発光の色相に特に影響を与えるが、一方、ピラゾ環のメタ位(キノリン環の3位)が発光の色相に与える影響は比較的小さい。実際に、所望であれば、青色発光特性を保持しながら環の3位に電子受容性置換基を配置できることが認められている。立体障害は電子供与性または電子受容性とはまったく無関係であつて、R²は理論上電子供与性基または電子受容性基のいずれの態様でもとり得るが、R²を電子供与性基の中から選択することが好ましい。第二の電子供与性基R⁴を付加することによって、スペクトルの緑色部分から色相

をさらにシフトすることが達成される。R³を存在させることには、合成上便利ないずれの態様でもとり得るが、これもまた電子供与性であることが好ましい。

【0045】対照的に、キノリン環のベンゾ環成分の電子受容性置換基は、図1の軸499.2-Dから軸480-Cへと発光の色相をシフトする。こうして、キノリン環の5、6、及び7位における置換基の一部または全部は、存在する場合には、電子受容性であることが好ましい。

【0046】特定の置換基が電子供与性か電子受容性かを決めるることは当業者にとって周知である。共通の部類の置換基をすべて反映する、数百の最も普通の置換基の電子供与性または電子受容性が測定され、定量され、そして文献に記載されている。電子供与性及び受容性の最も普通の定量法はハメットσ値に関するものである。負のハメットσ値を示す置換基は電子供与性であり、逆に正のハメットσ値を示す置換基は電子受容性である。水素のハメットσ値は0であり、他の置換基はそれらの電子受容性または供与性に直接関連して正方向または負方向に増加するハメットσ値を示す。本明細書に参照として取り入れるLangenのHandbook of Chemistry, 12th Ed., McGraw Hill, 1979, Table 3-12, pp. 3-134～3-138が、数多くの通常の置換基に対するハメットσ値を記載している。ハメットσ値はフェニル環置換を基準として割り付けているが、それらはキノリン環について電子供与性置換基及び電子受容性置換基を定性的に選択するのに実行可能な案内を提供する。

【0047】すべての因子、すなわち立体妨害性、合成上の利便性、及び電子供与性または受容性をまとめて考慮すると、R²はアミノ、オキシ、または炭化水素置換基であることが好ましい。R²がメチル基であり且つ唯一の8-キノリノラート環置換基である(すなわち、R³, R⁴, R⁵, R⁶、及びR⁷は各々水素である)場合でも、十分な立体障害が提供される。こうして、いずれかのアミノ基、オキシ基、または少なくとも1個の炭素原子を有する炭化水素基が、好ましい置換基に含まれる。いずれの炭化水素部分においても、存在する炭素原子数が10個を超えないことが好ましく、そしてそれが

6個を超えないことが最適である。こうして、R²は、-R'、-OR'、または-N(R'')R'(式中、R'は炭素原子数1～10個の炭化水素であり、そしてR''はR'または水素である)の態様をとることが好ましい。好ましくは、R²は10個以下の炭素原子を、そして最適には6個以下の炭素原子を含有する。

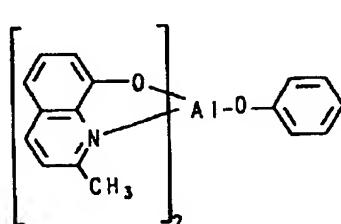
【0048】R³及びR⁴は、上述の理由によって、R²よりも広い範囲の態様をとり得るが、R²と同じ好ましい置換基群の中から選択することを特に意図する。環の3位及び4位の置換は必要ではないので、R³及びR⁴はさらに水素であってもよい。

【0049】環の5、6、または7位の置換は必要ではないので、R⁵、R⁶、及びR⁷は水素を表すことができる。好ましい態様では、R⁵、R⁶、及びR⁷は、合成上都合のよい電子受容性置換基、例えばシアノ、ハロゲン、並びに10個以下の、最も好ましくは6個以下の炭素原子を含有するα-ハロアルキル、α-ハロアルコキシ、アミド、スルホニル、カルボニル、カルボニルオキシ、及びオキシカルボニル置換基、から選択することができる。

【0050】以下は、本発明の要件を満たす好ましい混合配位子アルミニウムキレートの特別な例を構成する：PC-1；ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(フェノラート)アルミニウム(III)

【0051】

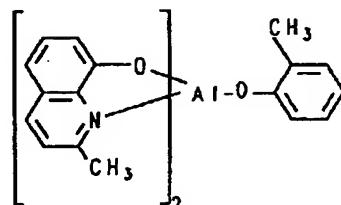
【化7】



【0052】PC-2；ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(オルト-クレゾラート)アルミニウム(II)

【0053】

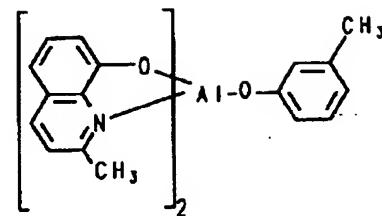
【化8】



【0054】PC-3；ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(メタ-クレゾラート)アルミニウム(III)

【0055】

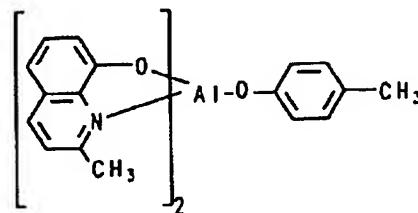
【化9】



【0056】PC-4；ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(パラ-クレゾラート)アルミニウム(III)

【0057】

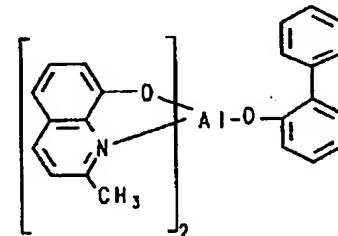
【化10】



【0058】PC-5；ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(オルト-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)

【0059】

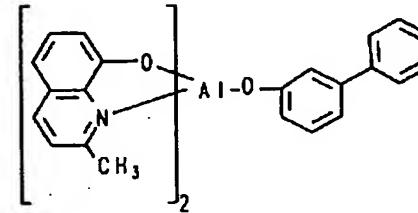
【化11】



【0060】PC-6；ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(メタ-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)

【0061】

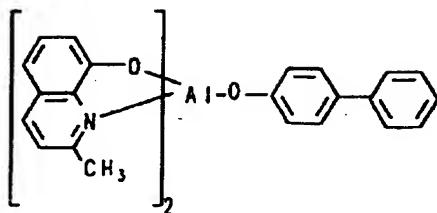
【化12】



【0062】PC-7；ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(パラ-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)

【0063】

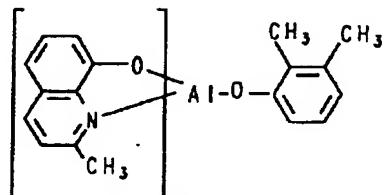
【化13】



【0064】PC-8；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（2, 3-ジメチルフェノラート）アルミニウム（III）

【0065】

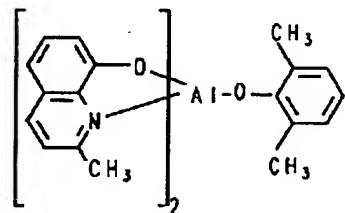
【化14】



【0066】PC-9；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（2, 6-ジメチルフェノラート）アルミニウム（III）

【0067】

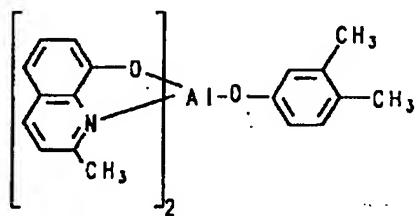
【化15】



【0068】PC-10；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（3, 4-ジメチルフェノラート）アルミニウム（III）

【0069】

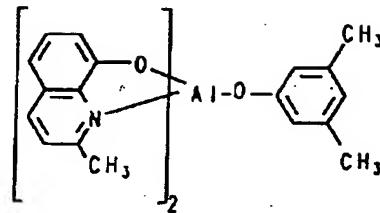
【化16】



【0070】PC-11；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（3, 5-ジメチルフェノラート）アルミニウム（III）

【0071】

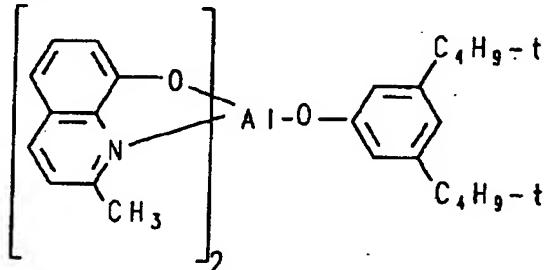
【化17】



【0072】PC-12；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラート）アルミニウム（III）

【0073】

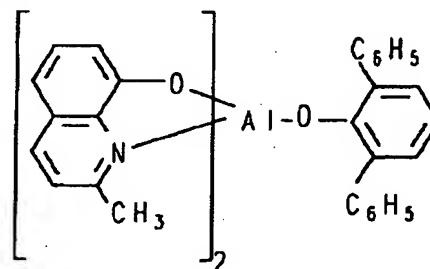
【化18】



【0074】PC-13；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（2, 6-ジフェニルフェノラート）アルミニウム（III）

【0075】

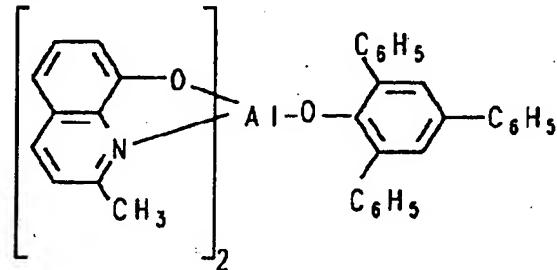
【化19】



【0076】PC-14；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（2, 4, 6-トリフェニルフェノラート）アルミニウム（III）

【0077】

【化20】



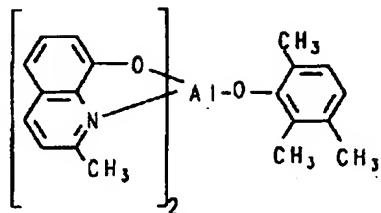
【0078】PC-15；ビス（2-メチル-8-キノ

リノラート) (2, 3, 6-トリメチルフェノラート)

アルミニウム(III)

【0079】

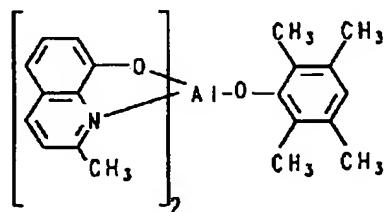
【化21】



【0080】 PC-16; ビス(2-メチル-8-キノリノラート) (2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノラート) アルミニウム(III)

【0081】

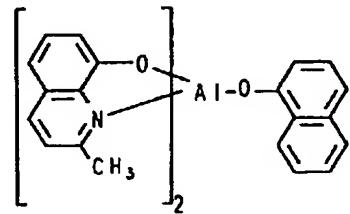
【化22】



【0082】 PC-17; ビス(2-メチル-8-キノリノラート) (1-ナフトラート) アルミニウム(III)

【0083】

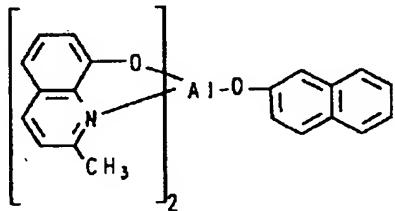
【化23】



【0084】 PC-18; ビス(2-メチル-8-キノリノラート) (2-ナフトラート) アルミニウム(III)

【0085】

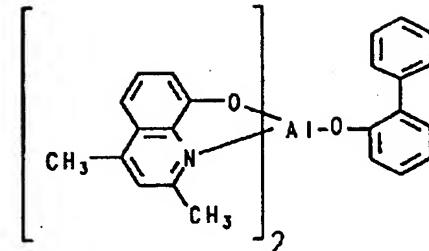
【化24】



【0086】 PC-19; ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) (オルト-フェニルフェノラート) アルミニウム(III)

【0087】

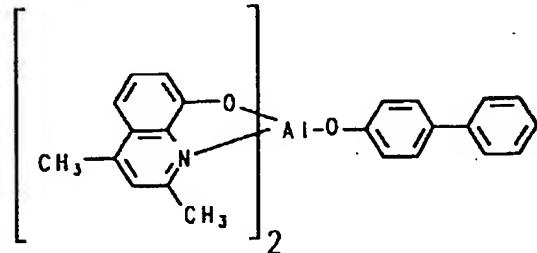
【化25】



【0088】 PC-20; ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) (パラ-フェニルフェノラート) アルミニウム(III)

【0089】

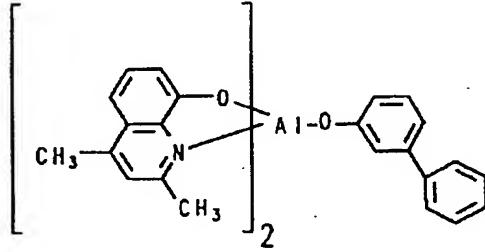
【化26】



【0090】 PC-21; ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) (メタ-フェニルフェノラート) アルミニウム(III)

【0091】

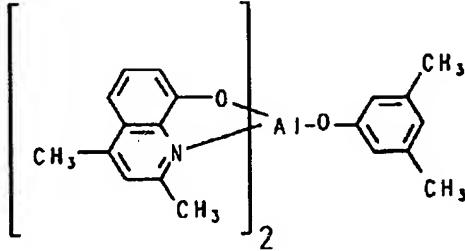
【化27】



【0092】 PC-22; ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) (3, 5-ジメチルフェノラート) アルミニウム(III)

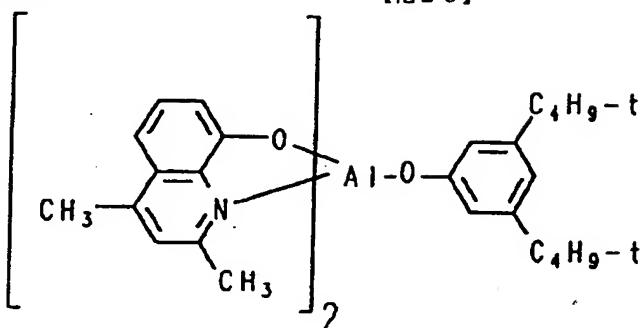
【0093】

【化28】



【0094】 PC-23; ビス(2, 4-ジメチル-8-

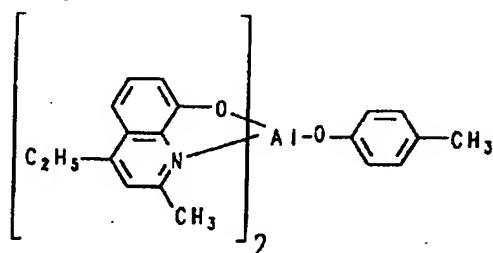
-キノリノラート) (3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラート) アルミニウム (III)



【0096】 PC-24 ; ビス (2-メチル-4-エチル-8-キノリノラート) (パラ-クレゾラート) アルミニウム (III)

【0097】

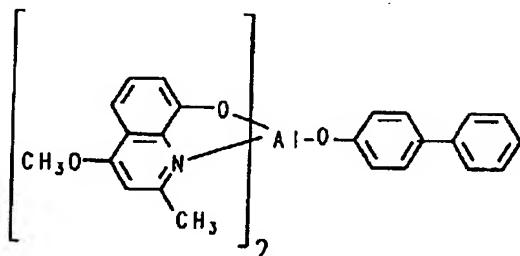
【化30】



【0098】 PC-25 ; ビス (2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラート) (パラ-フェニルフェノラート) アルミニウム (III)

【0099】

【化31】



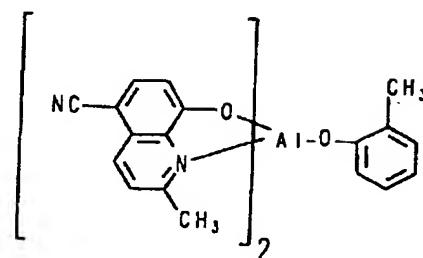
【0100】 PC-26 ; ビス (2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラート) (オルト-クレゾラート) アルミニウム (III)

【0101】

【化32】

【0095】

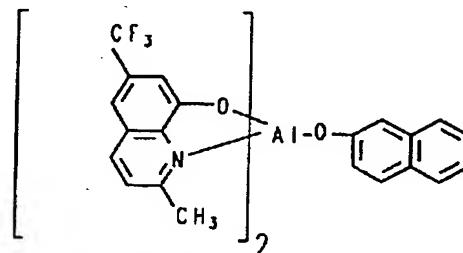
【化29】



【0102】 PC-27 ; ビス (2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラート) (2-ナフトラート) アルミニウム (III)

【0103】

【化33】



【0104】 電子輸送層224を省略することによって有機EL素子200を改変した場合には、有機EL素子は望ましい動作特性を示すが、青色発光性ではなく緑色発光性になる。電子注入層222を省略して層224全体が電子及び輸送帯域を形成する場合には、青色発光有機EL素子が形成されるが、その動作効率は著しく低下する。

【0105】 青色発光性の前記式IIの物質を用いて電子輸送層224を形成することと、従来の電子注入及び輸送物質を用いて電子注入層222を形成することとを組み合わせた場合に、青色発光特性と向上した動作効率とが有機EL素子に付与されることが発見された。式IIの物質を使用して正孔注入及び輸送帯域との界面214を形成し、且つ電子注入層222が正孔注入及び輸送帯域と直接に接触しないように保つことによって、有機EL素子の発光の色相が接合部に沿って位置している式IIの物質によって制御される。式IIの物質が陰極216と直

(11)

19

接接触すると、有機EL素子の動作効率が著しく低下する。しかるに、従来の物質を使用して電子注入層222を形成し、且つ式IIの物質を使用して電子輸送層224を形成すると、従来の緑色発光性物質を使用して電子注入及び輸送帯域全体を形成した場合よりも、動作効率が驚くほど顕著に向上的する。

【0106】Tangらの米国特許第4, 769, 292号明細書の教示に従い、蛍光色素を電子輸送層224に導入することを特に意図する。

【0107】まったく予想しないことであったが、少なくとも5個の縮合された炭素環式芳香環を含有する発色単位を有する蛍光色素（以降、五炭素環式芳香族蛍光色素と称する）を使用することによって、有機EL素子の向上された動作安定性が達成され、しかも青色発光のより短波長への移動が実現可能であることを発見した。

【0108】本発明の一つの好ましい態様では、有機EL素子は、電子輸送層224がホストとしての式IIの化合物と少なくとも一種の五炭素環式芳香族蛍光色素とを含有する、第一カテゴリーの構成である。

【0109】エレクトロルミネセンスの原因となるのは有機媒体208を横断して維持されている電位勾配であるので、できるだけ薄い有機媒体を有する有機EL素子を構築することによって、素子の陽極と陰極との間の電位差が最小であるエレクトロルミネセンスを達成することができる。それゆえ、実用上最も薄い有機媒体が好ましい。典型的には、有機媒体の厚みは1μm未満であり、好ましくは5000オングストローム未満である。有機媒体208の最小厚は成分帯域及び層の最小厚によって決まる。ルミネセンスの消光（quenching）を避けるためには、陰極216と接合部214とを少なくとも300オングストロームの距離で隔離すべきである。すなわち、電子注入及び輸送帯域212の厚みが少なくとも300オングストロームであることが好ましい。構成寸法に関する残る唯一の制限は、連続層を確保するのに必要な最小の層厚である。各層218, 220, 222, 及び224の最小厚は少なくとも20オングストローム、好ましくは少なくとも50オングストロームである。それゆえ、正孔注入及び輸送帯域210を非常に薄くすることができるが、この帯域の厚みも少なくとも300オングストロームであることが好ましい。

【0110】好ましい厚み範囲内で電子注入層222を構築するのに適した薄膜の形成に有用なオキシン以外の化合物の中に、先に引用したTangの米国特許出願第4, 356, 429号明細書に開示されている、ブタジエン、例えば1, 4-ジフェニルブタジエン及びテトラフェニルブタジエン；クマリン；並びにスチルベン、例えばトランスースチルベンがある。

【0111】陰極に隣接する層を形成するために使用できるさらに別の薄膜形成性電子注入及び輸送帯域化合物は、蛍光増白剤、とりわけVan Slykeらの米国特

(11)

20

許出願第4, 539, 507号明細書に開示されているものである。

【0112】有用であることが期待されるさらに別の蛍光増白剤が、Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. 5, pp. 618-637, 640, 1971に記載されている。薄膜形成性ではないものは、末端環の一方または両方に脂肪族部分を結合することによって薄膜形成性にすることができる。

【0113】本発明の好ましい態様では、ポルフィリン系化合物が有機EL素子200の正孔注入層218を形成する。ポルフィリン系化合物は、ポルフィリン構造を含むまたはポルフィリン構造由来の、天然または合成のいずれかの化合物である。Alderの米国特許出願第3, 935, 031号またはTangの同第4, 356, 429号明細書に開示されているいずれのポルフィリン系化合物でも使用可能である。

【0114】有機EL素子200の正孔輸送層220が少なくとも一種の正孔輸送性芳香族第三アミンを含有することが好ましい。該第三アミンは、炭素原子（そのうちの少なくとも1個は芳香環の員である）にのみ結合している三価窒素原子を少なくとも1個含有する化合物であると理解される。ある一態様では、芳香族第三アミンはアリールアミン、例えばモノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミン、または高分子量アリールアミンであることができる。モノマーのトリアリールアミンがKlupfelらの米国特許出願第3, 180, 730号明細書に例示されている。ビニルまたはビニリデン基で置換された及び／または少なくとも一つの活性水素含有基を含有する、他の適当なトリアリールアミンが、Brantleyら米国特許出願第3, 567, 450号及び同第3, 658, 520号明細書に開示されている。

【0115】有用な芳香族第三アミンの代表的なものが、Berwickらの米国特許出願第4, 175, 960号及びVan Slykeらの同第4, 539, 507号明細書に開示されている。Berwickらは、有用な正孔輸送性化合物として、N-置換カルバゾールをさらに開示している。N-置換カルバゾールは、先に開示したジアリール及びトリアリールアミンの環架橋変体として見ることができる。

【0116】内部接合形有機EL素子の陽極及び陰極はそれぞれ、便利な従来のいずれかの態様、例えばTangらの米国特許出願第4, 885, 211号明細書に開示されている各種態様のいずれでもとり得る。

【0117】

【実施例】本発明とその利点は、以下の特別な例によつてよりよく認識され得る。

【0118】実施例1～23 青色発光有機EL素子
本発明の要件を満たす一連の有機EL素子を、以下の方
法で構築した：

(12)

21

(a) インジウム錫酸化物 (ITO) が被覆されているガラス基板を、市販の洗剤中で超音波洗浄し、脱イオン水でリヌスし、トルエン蒸気で脱脂し、そして強酸化剤に暴露した。

(b) 厚み375オングストロームの銅フタロシアニン (CuPc) の正孔注入層を、タンタルのポート形試料容器から真空蒸発させることによって、基板のITOの上に堆積させた。

(c) そのCuPc層の上に、厚み375オングストロームの4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルの正孔輸送層を、同様にタンタルのポート形試料容器から真空蒸発させることによって堆積させた。

(d) その正孔輸送層の上に、青色発光電子輸送層 (300オングストローム) を堆積させた。この化合物も同

(12)

22

様にタンタルのポート形試料容器から真空蒸発させた。

(e) その電子輸送層の上に、厚み300オングストロームのアルミニウムトリスオキシンの電子注入層を、再度タンタルのポート形試料容器からの真空蒸発によって堆積させた。

(f) そのアルミニウムトリスオキシン層の上に、Mg 対Agの原子比率が10:1の厚み2000オングストロームの陰極を真空蒸着で形成させて、有機EL素子を完成した。

【0119】動作時に、図1のC, I, E, x-y座標に関する極大発光強度波長と発光色度を記録した。この情報を以下の表1にまとめる。

【0120】

【表1】

化合物	極大発光 (nm)	X	Y
PC-1	495	0.193	0.308
PC-2	483	0.187	0.287
PC-3	483	0.180	0.269
PC-4	483	0.187	0.290
PC-5	483	0.180	0.264
PC-6	475	測定なし	測定なし
PC-7	478 - 491	0.197	0.322
PC-8	484	0.180	0.272
PC-9	476	0.174	0.242
PC-10	497*	測定なし	測定なし
PC-11	481	0.178	0.259
PC-12	480	0.185	0.270
PC-13	471*	測定なし	測定なし
PC-14	484*	測定なし	測定なし
PC-15	487	測定なし	測定なし
PC-16	468*	測定なし	測定なし
PC-17	507	0.210	0.347
PC-18	491	0.197	0.342
PC-19	450*	測定なし	測定なし
PC-20	449*	測定なし	測定なし
PC-21	470*	測定なし	測定なし
PC-22	454*	0.160	0.175
PC-23	445	0.156	0.136

* 電子輸送層を形成するために用いた粉末材料のルミネセンス

【0121】フェノラート配位子を含有するすべてのアルミニウムキレートのルミネセンスを粉末で測定したところ、青色発光性であることがわかった。そのアルミニウムキレートを有機EL素子に導入した場合にも素子は青色発光性ではあるが、発光極大が粉末に比べていくらか長波長側へ移動した。スペクトルの緑色部分に最も長いC. I. E. 色度指数を示す有機EL素子は、アルミニウムキレートPC-17を含有する素子であり、図1中、E-17で示した。最も短波長に位置するC. I. E. 色度指数を示す有機EL素子は、アルミニウムキレートPC-23を含有する素子であり、図1中、E-23

で示した。図1中のE-17は、点D-C-480-499.2によって規定されるスペクトルの青緑色部分の範囲内にある。図1中のE-23は、点C-B-460-480によって規定されるスペクトルの純青色部分の範囲内にある。フェノラート配位子を含有するすべてのアルミニウムキレートは、PC-17及びPC-23の極点の中間点におけるスペクトルのこれらの同じ青色発光領域内に位置した。

【0122】効率（電流1アンペア当たりの発光のワットで測定）、初期光出力（1平方センチメートル当たりのミリワットで示す初期強度）、及び安定性（一定電流

20 mA/cm^2 で駆動したときに初期光出力がそのもとの強度の半分に低下するのに要した時間数で測定) に関する有機EL素子の動作を表2にまとめる。

【0123】
【表2】

化合物	効率 (W/A)	ILO (mW/cm ²)	1/2 ILO (hrs)
PC-1	0.023	0.46	180
PC-2	0.022	0.44	186
PC-3	0.023	0.46	260
PC-4	0.022	0.44	156
PC-5	0.025	0.50	503
PC-6	0.024	0.48	400
PC-7	0.021	0.42	607
PC-8	0.029	0.58	132
PC-9	0.030	0.60	120
PC-10	0.020	0.40	200
PC-11	0.022	0.44	177
PC-12	0.030	0.60	52
PC-13	0.024	0.48	461
PC-14	0.022	0.44	109
PC-15	0.019	0.38	263
PC-16	0.020	0.40	測定なし
PC-17	0.014	0.28	407
PC-18	0.023	0.47	329
PC-19	0.031	0.62	200
PC-20	0.028	0.56	156
PC-21	0.033	0.66	156
PC-22	0.045	0.90	60
PC-23	0.033	0.66	84

【0124】各有機EL素子とも、効率及び光出力の両方に関して許容できるものと考えられた。50時間後に初期光出力の少なくとも半分を維持できるということを、許容できる最低限度の安定性の目安とした。表2によると、特定の性能特性がアルミニウムキレートのフェノラート配位子と相関していた。未置換及びメチル置換ヒドロキシベンゼン配位子由来の配位子 (PC-1~4) は、最低限の安定性要件を上回る一方で、許容できる色度、極大発光波長、効率、及び初期光出力を示し

た。メチル置換基は、未置換ヒドロキシベンゼンと比べて発光において顕著な浅色移動を生じた。メチル置換基の環の位置は、いずれの性能特性にもほとんど影響しなかった。メチル置換基をフェニル置換基に代えると、本質的に同等の初期性能特性を維持する一方で、非常に高いレベルの安定性が実現された (PC-5, 6, 7, 13)。2-ナフトール配位子 (PC-18) は、フェニル置換ヒドロキシフェニル配位子と同等の性能特性を生じ、一方、1-ナフトール配位子は、効率及び初期光出

力の低下を示したが、しかし安定性は向上した。

【0125】性能と色度の両方を考慮すると、最良の全體性能がメチルまたはフェニル置換ヒドロキシベンゼンフェノラート配位子によって達成されたことがわかる。メチル置換基は、低級アルキル（炭素原子数1, 2、または3個）置換基の代表であると考えられ、一方、フェニル置換基は、フェニル、ビフェニル、及びナフチル置換基の代表であると考えられる。

【0126】比較用実施例24～29 緑色発光有機EL素子

実施例1～23と同様に有機EL素子を構築したが、但し、フェノラート含有アルミニウムキレートを以下のアルミニウムキレートの一つと交換した：

C-24；トリス（8-キノリノラート）アルミニウム（III）

C-25；トリス（4-メチル-8-キノリノラート）アルミニウム（III）

C-26；トリス（5-メチル-8-キノリノラート）アルミニウム（III）

C-27；トリス（3, 4-ジメチル-8-キノリノラート）アルミニウム（III）

C-28；トリス（4, 6-ジメチル-8-キノリノラート）アルミニウム（III）

C-29；トリス（4, 5-ジメチル-8-キノリノラート）アルミニウム（III）

【0127】C-24を含有する有機EL素子は、効率0.024W/A及び初期光出力0.48mA/cm²を示し、実施例1～23の素子と同等の性能特性を示唆したが、しかしながら、C-24の安定性は実施例1～23の化合物よりも顕著に優れていた。

【0128】対照用化合物のうちPC-1～PC-23のいずれかに取って代わるのに適したものはない。といふのは、C-24～C-29を含有する有機EL素子はすべて明らかに緑色発光性であるからである。この結果を以下の表3に示す。

【0129】

【表3】

化合物	発光最大 (nm)	C. I. E.	X	座標値 Y
C-24	533-536	0.315	0.550	
C-25	517	0.251	0.477	
C-26	560	0.412	0.560	
C-27	519	測定なし	測定なし	
C-28	536	測定なし	測定なし	
C-29	551	測定なし	測定なし	

【0130】測定された最も好ましい色度位置はC-25のものであった。この点を図1に示す。それはスペクトルの緑色部分にある。

【0131】比較用実施例30～32 重子吸引性の強い環置換基を有するキレート

実施例1のアルミニウムキレート化合物PC-1～PC-23の一つの代わりに用いる目的で、以下の化合物を調製した：

C-30；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（4-クロロフェノラート）アルミニウム（III）

C-31；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（4-シアノフェノラート）アルミニウム（III）

C-32；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（4-トリフルオロメチルフェノラート）アルミニウム（III）

【0132】初期の材料と真空蒸着後の材料とを元素分析して比較したところ、これらの化合物を気相へ転化して固体へ戻す際に、かなりの程度の分解が起こったことが示された。

【0133】実施例1～23と同様に有機EL素子を構

築したが、但し、真空蒸着用の出発材料としてC-30またはC-31を使用して、フェノラート配位子含有アルミニウムキレートを置き換えた。C-30から構築した有機EL素子は、極大発光波長493nm及び効率0.022W/Aを示した。C-31から構築した有機EL素子は、極大発光波長532nm及び効率0.018W/Aを示した。極大発光波長及び効率を共に考慮すると、C-30及びC-31を用いた青色発光有機EL素子はPC-1～PC-23を用いた素子よりも劣るものであった。

【0134】比較用実施例33～34 重子供与性の強い環置換基を有するキレート

実施例1～23と同様に有機EL素子を構築したが、但し、フェノラート配位子含有アルミニウムキレートを、以下のアルミニウムキレートの一つによって置き換えた：

C-33；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（4-メトキシフェノラート）アルミニウム（III）

C-34；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（3, 5-ジメトキシフェノラート）アルミニウム（II）

I)

【0135】C-33から構築した有機EL素子は、極大発光波長490nm及び効率0.008W/Aを示した（すなわち、ルミネセンスは好ましくないほど弱い）。C-34から構築した有機EL素子は極大発光波長491nmを示した。効率は初期光出力0.56mW/cm²で0.028W/Aであったが、素子の光出力はわずか18時間で初期値の半分に低下し、その安定性が不十分であることを示した。

【0136】比較用実施例3.5 縮合非炭素環式環を有するフェノラート配位子を有するキレート

この比較の目的は、フェノラート配位子中のヒドロキシベンゼン環と縮合した環が炭素環式環であることの重要性を例示することである。

【0137】実施例1～23と同様に有機EL素子を構築したが、但し、フェノラート配位子含有アルミニウム

キレートを、以下のアルミニウムキレートの一つによつて置き換えた：

C-35；ビス（2-メチル-8-キノリノラート）（5-キノリノラート）アルミニウム（III）

【0138】その有機EL素子は、比較的長い極大発光波長500nmを示し、そして1時間未満で初期光出力の半分に低下したことから、その性能は許容できないものと判断された。

【0139】実施例3.6～3.9 より短い発光波長を得るためのドーピング

実施例7と同様に一連の有機EL素子を構築したが、但し、PC-7には、PC-7を基準として0.5～3モル%の各種量のペリレン（FD-1）をドープした。その結果を以下の表4及び5にまとめる。

【0140】

【表4】

実施例	モル%	ドーパント	図1	
			X	Y
7	0		0.20	0.32
3.6	0.50		0.16	0.19
3.7	1.00		0.17	0.21
3.8	2.00		0.17	0.18
3.9	3.00		0.19	0.29

【0141】表4から、PC-7を基準として0.5～3モル%の全濃度範囲のFD-1が、実施例3.6～3.9の有機EL素子の発光色相をより短波長へ移動させるのに有効であることが明らかである。図1中の点E-7（x=0.20, y=0.30）及びE-3.6（x=0.16, y=0.21）が、FD-1によって付与さ

実施例	EL効率 (W/A)	ボルト 20mA/cm ²	ILO		1/2 ILO hrs.
			mA/cm ²	W/cm ²	
7	0.021	8.3	0.42	607	
3.6	0.025	8.0	0.50	1215	
3.7	0.019	8.5	0.38	1860	
3.8	0.018	8.2	0.36	1750	
3.9	0.018	8.2	0.36	1715	

【0143】表5を見ると、有機EL素子の全体効率が、ドーパント濃度の増加につれて、最初は上昇し、次いでいくらか低下していることが明らかであるが、しかしこれは実現された非常に劇的な安定性の増大によって十二分に埋め合わせられた。

【0144】実施例4.0～4.5 各種フェノラート配位

れ得る色相の移動を例示している。そのデータは、濃度範囲0.2～3モル%が好ましく、中でも0.5～2モル%が最適範囲であることを示している。

【0142】

【表5】

実施例	EL効率 (W/A)	ボルト 20mA/cm ²	ILO		1/2 ILO hrs.
			mA/cm ²	W/cm ²	
7	0.021	8.3	0.42	607	
3.6	0.025	8.0	0.50	1215	
3.7	0.019	8.5	0.38	1860	
3.8	0.018	8.2	0.36	1750	
3.9	0.018	8.2	0.36	1715	

子アルミニウムキレートのドーピング

実施例1～23と同様に一連の有機EL素子を構築したが、但し、フェノラート配位子アルミニウムキレートホストを基準として1モル%の濃度で電子輸送層中にFD-1を含めるか、あるいは省略した。その結果を以下の表6及び7にまとめる。

【0145】

【表6】

実施例	ホスト／ドーパント	C. I. E.	図1	
			X	座標軸Y
40	PC-5/FD-1	0.16	0.19	
41	PC-5	0.18	0.26	
42	PC-13/FD-1	0.15	0.16	
43	PC-13	0.17	0.23	
44	PC-18/FD-1	0.17	0.23	
45	PC-18	0.19	0.31	

【0146】表6から、各種フェノラート配位子アルミニウムキレートホストの各々について、発光の色相の浅色移動が達成されたことが明らかである。

【0147】

【表7】

実施例	EL効率 (W/A)	ボルト 20mA/cm ²	ILO mW/cm ²	1/2 ILO hrs.
40	0.020	9.0	0.40	>1200
41	0.025	8.9	0.48	655
42	0.019	8.0	0.38	972
43	0.024	8.0	0.48	462
44	0.021	8.1	0.42	1165
45	0.019	7.8	0.38	180

【0148】表7を見ると、各場合においてドーパントが有機EL素子の安定性を顕著に向上させたことが明らかである。

【0149】化合物の調製

各ビス(8-キノリノラート)フェノラートアルミニウム(III)混合配位子キレート化合物は、新規化合物及び先に引用したBryanらのRPA-7の特別な主題である。上記実施例に用いた化合物PC-1～PC-2-3の調製及び特性表示について以下に記載する。

【0150】PC-1

2-メチル-8-キノリノールの試料(Eastman Kodak社)をエタノール／水から再結晶化した。次いで、再結晶化した配位子0.8g(0.005モル)を、99.995%アルミニウムイソプロポキシド(Aldrich Chemical社)1.0g(0.005モル)を含む無水エタノール40mL中で加熱及び攪拌はんした。約30分後、その溶液をセライトマットで濾過して、少量の不溶物を除去した。次いで、その元の溶液に、再結晶化した2-メチル-8-キノリノール0.8g(0.005モル)とフェノール(Eastman Kodak社)1.0g(0.01モル)とを含有するエタノール溶液を加えた。得られた溶液を4時間攪拌はんしながら還流加熱して、室温へ冷却した。固形分を

集めて、エタノール、次いでエーテルで洗浄し、そして風乾した。固体重量は1.0g、収率は46%であった。

【0151】PC-2～PC-18

PC-1について先に記載した手順を用いて表題の化合物を調製したが、但し、フェノールを適当な置換フェノールに代えた。PC-2、PC-4、PC-7、PC-12、PC-13、PC-14、及びPC-15を調製するのに用いた置換フェノールはAldrich社から入手し、残りの置換フェノールはEastman Kodak社より入手した。その結果を表8にまとめる。

【0152】

【表8】

<u>化合物</u>	<u>収率 %</u>
PC-2	59
PC-3	77
PC-4	84
PC-5	82
PC-6	84
PC-7	89
PC-8	64
PC-9	82
PC-10	76
PC-11	60
PC-12	56
PC-13	87
PC-14	71
PC-15	83
PC-16	91
PC-17	91
PC-18 [0153] PC-19	76

このアルミニウムキレートはPC-1と同様に調製したが、但し、2-メチル-8-キノリノールの代わりに2, 4-ジメチル-8-キノリノールを使用した。用いたオルトフェニルフェノールはEastman Kodak社より入手した。表題の化合物の収率は73%であった。

【0154】PC-20

このアルミニウムキレートはPC-1と同様に調製したが、但し、2-メチル-8-キノリノールの代わりに2, 4-ジメチル-8-キノリノールを使用した。用いたパラフェニルフェノールはEastman Kodak社より入手した。表題の化合物の収率は94%であった。

【0155】PC-21

99.995%アルミニウムイソプロポキシド (Al d rich Chemical社) 1.0g (0.005モル) 及びメターフェニルフェノール (Eastman Kodak社) 1.7g (0.010モル) を含む無水エーテル65ml中で、2, 4-ジメチル-8-キノリノール試料1.74g (0.010モル) を攪はんした。

3時間後に不純固体分を集めた (0.94g)。

【0156】PC-22

99.995%アルミニウムイソプロポキシド (Al d rich Chemical社) 1.0g (0.005モル) 及び3, 5-ジメチルフェノール (Al d rich Chemical社) 1.2g (0.010モル) を含む無水エーテル75ml中で、2, 4-ジメチル-8-キノリノール試料1.74g (0.010モル) を攪はんした。6時間後に不純固体分を集めた (2.3g)。

【0157】PC-23

99.995%アルミニウムイソプロポキシド (Al d rich Chemical社) 0.5g (0.0025モル) 及び3, 5-ジ-t-ブチルフェノール (Al d rich Chemical社) 1.0g (0.005モル) を含む無水エーテル75ml中で、2, 4-ジメチル-8-キノリノール試料0.87g (0.005モル) を攪はんした。5時間後に不純固体分を集めた (0.83g)。

【0158】化合物の特性表示

表9に示したように、調製した化合物を分析して理論組成と比較した。これによって、所期の化合物が合成されたという確証が得られた。

【0159】次の仕事は、その化合物が、その所期の構造を保持しながら真空蒸発、及び続く堆積が可能であることを決定することであった。分解することなく真空蒸発が可能である化合物については、この手順は物質を精製する望ましい効果を有する。この技法では、粉末試料を磁製ポートに置き、次いでそれを直径2.54cmのPyrex (商標) 管に挿入した。管にアルゴンを圧力約2torrで流しながら、管の中央部を管炉内で加熱した。各試料をこのように処理した。気相から凝縮した固体を分析し、その結果を表9に報告した。

【0160】化合物をさらに評価して、それぞれの蛍光性について定量した。最初に調製した各粉末について蛍光スペクトルを記録した。各粉末試料の紫外線励起発光スペクトルは、直径2.48cm、深さ0.24cmのアルミニウム製プランシェットに粉末を充填し、そしてその充填プランシェットを分光蛍光計の試料室に入れることによって得られた。モノクロメーター及びバンドパスフィルターを通過させたキセノンアーク灯からの355nmを中心とする帯幅4nmの紫外線を、各試料に照射した。放射された光を集め、オーダーソーティングフィルターを通過させ、そして分光計によって検出して、分解能約4nm (半極大における全幅) を有する±1nmの範囲内に校正した。極大強度発光の波長を表9に記載する。

【0161】

【表9】

化合物	λ_{max}	理 論 値			初期粉末(測定値)			昇華後粉末(測定値)		
		%N	%C	%H	%N	%C	%H	%N	%C	%H
1	473	6.42	71.55	4.85	6.49	71.05	4.95	6.49	71.22	4.91
2	466	6.22	71.99	5.15	6.34	71.21	5.12	6.23	71.89	5.18
3	477	6.22	71.99	5.15	5.74	68.54	5.29	6.16	71.98	5.20
4	473	6.22	71.99	5.15	6.08	71.20	5.13	6.07	71.53	5.06
5	466	5.47	74.99	4.92	5.42	74.84	5.03	5.43	74.99	5.01
6	454	5.47	74.99	4.92	5.35	74.50	5.02	5.42	74.80	5.00
7	473	5.47	74.99	4.92	5.37	74.04	4.97	5.43	74.51	4.96
8	471	6.03	72.40	5.43	6.06	72.05	5.45	6.69	72.71	5.53
9	473	6.03	72.40	5.43	6.07	72.07	5.49	6.00	72.31	5.48
10	497	6.03	72.40	5.43	6.01	72.04	5.47	6.00	71.80	5.44
11	466	6.03	72.40	5.43	6.03	72.15	5.43	5.99	72.40	5.37
12	463	5.11	74.43	6.80	5.10	74.23	6.72	5.00	74.12	6.54
13	471	4.76	77.54	4.97	4.72	76.98	5.03	4.68	77.58	5.06

【0162】

【表10】

表9の続き

化合物	λ_{max}	理 論 値			初期粉末(測定値)			昇華後粉末(測定値)		
		%N	%C	%H	%N	%C	%H	%N	%C	%H
14	484	4.21	79.50	5.00	4.15	78.96	5.09	4.26	79.42	5.10
15	488	5.85	72.79	5.69	5.81	72.24	5.68	5.88	72.61	5.61
16	468	5.69	73.16	5.93	5.49	71.73	6.23	5.72	72.64	5.90
17	478	5.76	74.07	4.77	5.82	74.06	4.93	5.74	73.73	4.86
18	480	5.76	74.07	4.77	5.75	74.06	4.90	5.77	74.19	4.88
19	450	5.18	75.54	5.41	5.10	74.76	5.51	5.21	75.45	5.38
20	449	5.18	75.54	5.41	5.20	74.97	5.33	5.18	75.23	5.34
21	470	5.18	75.54	5.41	4.84	70.95	5.20	5.26	75.30	5.32
22	454	5.69	73.16	5.93	5.53	71.70	5.89	5.64	73.12	5.96
23	445	4.86	75.02	7.11	4.56	70.49	6.81	4.80	74.58	7.04

【0163】

【発明の効果】本発明は、内部接合形有機エレクトロルミネセント素子に関する。二つの置換8-キノリノラート配位子とフェノラート配位子とを有するアルミニウムキレートを使用する利点は、トリス(8-キノリノラ

ト)アルミニウム(III)キレートのすべての望ましい物理特性、有機EL素子の好ましい緑色発光性の発光団が保持される一方で、発光がスペクトルの青色領域へ移動することである。より詳細には、二つの置換8-キノリノラート配位子とフェノラート配位子との組合せが、

気相から堆積されて有機EL素子の電子輸送層を形成できるアルミニウムキレートを生じる。

【図面の簡単な説明】

【図1】説明のための特別な色領域を有する1931C.I.E.色度図である。

【図2】従来の緑色発光有機EL素子を示す略線図である。

【図3】本発明の要件を満たす青色発光有機EL素子の略線図である。

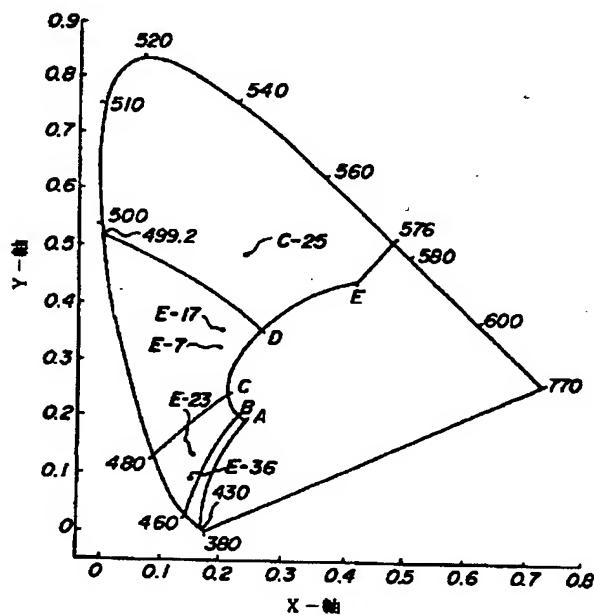
【符号の説明】

100…緑色発光有機EL素子

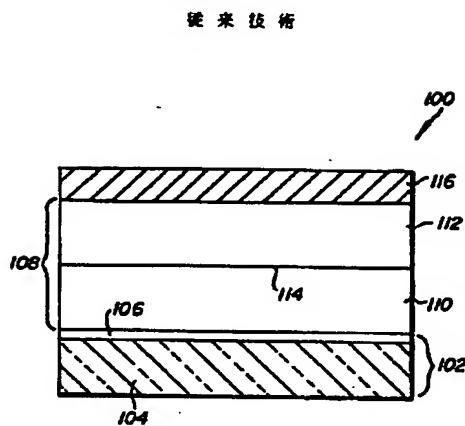
102, 202…陽極

- 104, 204…透明基板
- 106, 206…透明導電性層
- 108, 208…有機媒体
- 110, 210…正孔注入及び輸送帯域
- 112, 212…電子注入及び輸送帯域
- 114, 214…接合部
- 116, 216…陰極
- 200…青色発光有機EL素子
- 218…正孔注入層
- 220…正孔輸送層
- 222…電子注入層
- 224…電子輸送層

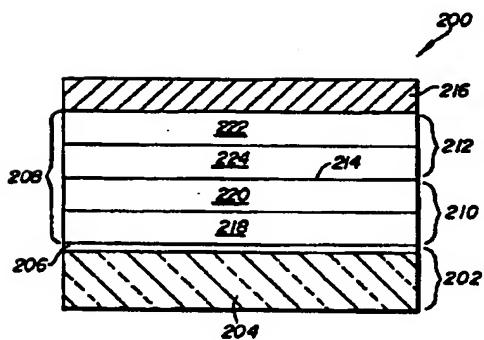
【図1】



【図2】



【図3】



(21)

フロントページの続き

(72) 発明者 フランク バイト ロベッチャ
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14580
ウェブスター、ヒドゥン パレー トレイ
ル 1185

